

# 三次元周期境界密度汎関数法計算による結晶性多孔質酸化物触媒の設計

著者	藤田 陽師
号	50
学位授与番号	3576
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37244">http://hdl.handle.net/10097/37244</a>

氏 名	ふじ た はる のり 藤 田 陽 師
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成18年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	三次元周期境界密度汎関数法計算による 結晶性多孔質酸化物触媒の設計
指 導 教 員	東北大学教授 宮本 明
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 宮本 明    東北大学教授 浅井 圭介 東北大学教授 滝澤 博胤

## 論 文 内 容 要 旨

### 第一章 序論

ゼオライト、メタロシリケート等の結晶性多孔質酸化物触媒は工業的にも極めて重要な固体触媒である。その活性点はメタロシリケートの場合は導入されたヘテロ原子であり、ゼオライトの場合は≡Al-OH-Si≡構造を有する Brønsted 酸点であることは良く知られている。しかし実用上使用されている結晶性多孔質酸化物触媒においては、活性点の存在する位置により触媒性能が異なる場合や、構造は不明であるが副反応を引き起こす活性点が存在する場合もある。このような複雑な活性点構造を解明することはより高性能な触媒の設計に重要な指針を与える。理論化学的な検討、特に最近になって使用され始めた高精度な三次元周期境界密度汎関数(Periodic DFT)計算を用いた研究は活性点の局所構造について有用な見解を与えることのできる手法であるが、上記のような複雑な活性点は対象となっていない。本研究ではこのような構造および位置の不明な活性点について、Periodic DFT 計算およびキャラクタリゼーション実験を用いて解明し、触媒設計を行うことを目的とした。具体的には①チタノシリケート(Ti-MWW)の Ti 活性点の解明(第三章)および②二価フェノールに高選択性を示すβゼオライト+ケトン触媒系の設計(第四章～第六章)について検討した。

### 第二章 研究手法

本章では本研究で用いている研究手法について述べた。まず、本研究全体を通じて使用した量子化学計算手法、とくに密度汎関数法についてその理論的背景を詳細に述べた。さらに、拡散反射 FT-IR、NH<sub>3</sub>-TPD 等の固体酸の酸強度、酸量、酸の性質等を同定するキャラクタリゼーション手法についてもその原理を中心に述べた。

### 第三章 合成手法の異なる MWW 型チタノシリケート(Ti-MWW)の Ti 活性点位置の解明

MWW 骨格を有するチタノシリケート(Ti-MWW)はよく知られたチタノシリケートである TS-1 と比較し、オレフィンのエポキシ化反応等において高転化率かつ高選択性を有する固体触媒である。この合成法は、Si 源、Ti 源および B 源から直接合成する方法(直接合成法)と、Si 源および B 源から骨格を形成したのち B を除去して欠損となった部位に Ti を挿入する方法(Post 合成法)の 2 種類が報告されている。後者で得られた Ti-MWW の方がより触媒性能は高いことがわかっているが、合成法の違いにより骨格内における Ti の存在サイトが異なるためと予想できる。本章では Periodic DFT 計算を用い、上記 2 種類の

合成法を参照して Ti-MWW の Ti 存在サイトを検討した。MWW 骨格内の Ti および欠損の存在し得る各 8 種のサイトについてその全電子エネルギーを調べたところ、Ti が安定に存在するサイト(Figure 1)と欠損サイトから Ti が挿入されやすいサイト(Figure 2)に差が見られるということがわかった。前者のサイトが直接合成で Ti が存在しやすいサイト、後者が Post 合成で Ti が存在しやすいサイトであると予想できる。実際に反応物である  $\text{H}_2\text{O}_2$  が Ti-MWW に吸着したモデルから  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸着現象を調べたところ、Post 合成で Ti が存在しやすいと予想したサイトの方が大きな吸着エネルギーを有し、エポキシ化反応により有利であることが示唆された。以上、本章における Periodic DFT 計算を用いた Ti-MWW の検討において直接合成法と Post 合成法では Ti 存在サイトが異なることを示唆することができ、さらには合成法の違いによる反応性の差を説明することに成功した。

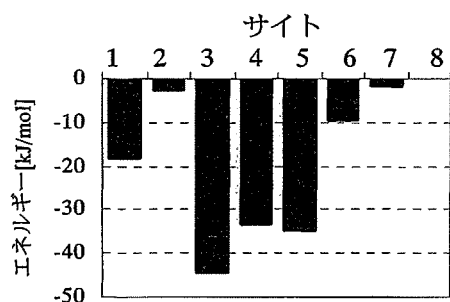


Figure 1 各サイトでのTiの安定性

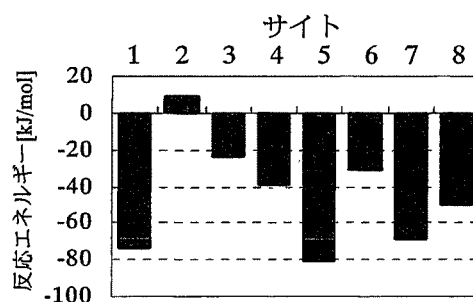


Figure 2 各サイトでの欠損サイトからのTi挿入エネルギー

#### 第四章 二価フェノール合成反応用 $\beta$ ゼオライト触媒の Brønsted 酸点構造の解明

二価フェノールであるカテコール、ハイドロキノンは香料原料や重合防止剤等に使用される重要な工業基礎化学品である。現行プロセスでは、二価フェノールはフェノールをケトン共存下で硫酸を触媒として酸化して得られる(Figure 3)。この系

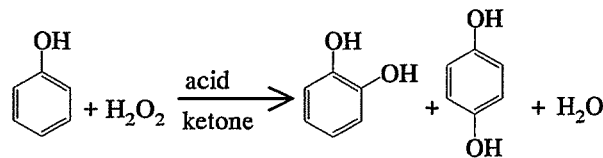


Figure 3 二価フェノール合成反応

では収率が 80%ほどとまだ向上の余地がある。最近、硫酸触媒の代替としてプロトン型  $\beta$ ゼオライト(H-BEA)を用いることで収率が 89%にまで向上することが報告された。さらなる収率向上のためには H-BEA の酸性質を十分理解することが重要である。しかし H-BEA には構造の不明な Lewis 酸点の存在は勿論、構造の良く知られた Brønsted 酸点さえも一種類だけではなくもう一種別の Brønsted 酸点が存在することがわかっている。もうひとつの Brønsted 酸点については Si-OH もしくは近隣の骨格 O 原子と水素結合した摂動 Brønsted 酸点であるといわれているが明確な構造は提案されておらず、詳細な酸強度もわかっていない。そこで本章では H-BEA の Brønsted 酸点構造について、Periodic DFT 計算を用いた計算化学的解明を試みた。結果として、一般的な Brønsted 酸点(Figure 4)とともに、Figure 5 に示すような、対面する O 原子と水素結合的な相互作用をしていると思われる Brønsted 酸点(摂動 Brønsted 酸点)を見出すことができた。さらに  $\text{NH}_3$  吸着現象を検討したところ、摂動

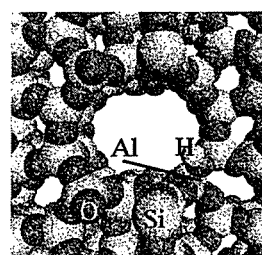


Figure 4 H-BEA の Brønsted酸点



Figure 5 摂動Brønsted酸点

Brønsted 酸点は  $\text{NH}_3$  分子を吸着することから酸性質を有しているが、骨格 O 原子との強い相互作用のため一般的な Brønsted 酸点よりは酸強度が弱いという結論を得た。以上本章では、これまで明確ではなかった Brønsted 酸点の構造を解明し、実験的に得ることが困難であった酸強度に関する情報を得ることに成功した。

## 第五章 $\beta$ ゼオライトの Lewis 強酸点構造解明および触媒設計指針の確立

前章で述べたように H-BEA は Brønsted 酸点に加えて Lewis 酸点も存在する。これは非常に強い酸点であることに加え、(1)Lewis 酸点と相互作用しているとされる OH 基が存在すること、(2) $\text{Co}^{2+}$ イオン交換でその Lewis 酸性が失われること等、非常に特異な性質も有している。さらには Lewis 酸点には 2 つの Al が関係しているなどの報告も成されているが、明確な構造はわかっていない。二価フェノール合成反応では、H-BEA を  $\text{Ca}^{2+}$ イオン交換を施す(Ca/H-BEA)ことで収率がさらに向上することが報告された。その収率は 96%である。 $\text{Co}^{2+}$ イオンと同様  $\text{Ca}^{2+}$ イオン交換により H-BEA の酸性質が変化していることが予想される。本章では Periodic DFT 計算とキャラクタリゼーション実験から、明確にされていなかった H-BEA の Lewis 酸点の構造を解明し、二価フェノール合成反応用  $\beta$  ゼオライトの設計指針を得ることを目的とした。2 つの Al が近隣に存在するモデルをもとに Lewis 酸点をモデル化したところ、Figure 6 に示される 3 配位の Al を Lewis 酸点とするモデルであれば上記(1)、(2)の特異性を満足し、その酸強度についても前章で得られた Brønsted 酸点よりも強いことがわかった。また、H-BEA および Ca/H-BEA のキャラクタリゼーション結果からは H-BEA を  $\text{Ca}^{2+}$ イオン交換することで H-BEA の有していた Lewis 酸点の消失と、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン交換による新しい酸点の生成を見出すことができた。これは  $\text{Ca}^{2+}$ イオン交換による H-BEA の酸性質の変化を支持するものである。この酸性質の変化を説明するために本章で得られた Figure 6 のモデルを出発モデルとし、 $\text{CaOH}^+$ によりイオン交換したモデルを構築してこれを構造緩和させた。その結果、3 配位 Al に起因する Lewis 強酸点は消滅して  $\text{Ca}^{2+}$ に起因する新しい酸点の生成が確認された(Figure 7)。この計算結果は実験によるキャラクタリゼーション結果と矛盾せず、さらには本研究で得られた Figure 6 の構造が H-BEA の Lewis 酸点構造として存在していることを支持している。また Figure 7 のモデルから、二価の金属イオンであればアルカリ土類金属以外でも Lewis 酸点を消失させ、二価フェノール合成収率を向上させることが可能であると予想される。実際に様々な金属イオン交換型  $\beta$  ゼオライトを用いて二価フェノール合成反応試験を行ったところ、 $\beta$  ゼオライトの二価金属イオン交換により収率が向上した。二価フェノール合成用の  $\beta$  ゼオライトは二価金属イオン交換型とすれば収率を向上できるといえる。以上本章においては実験的にも同定困難で計算化学的にも報告のない H-BEA の Lewis 酸点構造を提案し、二価フェノール合成用  $\beta$  ゼオライトの設計指針を確立した。

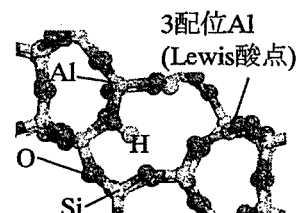


Figure 6 Lewis酸点モデル

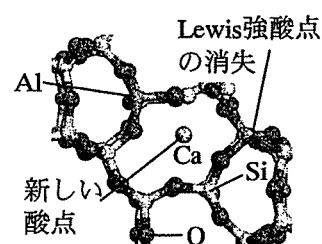


Figure 7 Caイオン交換と酸点の変化

## 第六章 二価フェノール合成反応におけるケトンの役割の解明およびケトン選定指針の確立

第四章、第五章は  $\beta$  ゼオライトの酸点構造の解明を中心とした検討であったが、二価フェノール合成においては酸触媒のみならずケトンも反応系に存在している。ケトンは助触媒として作用していると考えられているが、反応におけるケトンの役割については解明されていない。本章では二価フェノール合成におけるケトンの役割を解明し、高選択性を有するケトンの選定条件を見出すことを目的とした。ま

ず、数種のケトンを対象に古典分子動力学計算によりβゼオライト中のケトンの拡散係数を算出し、これと反応試験により得られた二価フェノール合成収率を比較した。その結果、βゼオライト細孔中で拡散が困難なかさ高いケトンは助触媒として作用しないことがわかった。しかしある程度細孔中で拡散が可能なケトンの助触媒としての性能を理解するには、反応機構を解明する必要がある。そこでDFT計算から二価フェノール合成の反応機構を検討した。結果として、

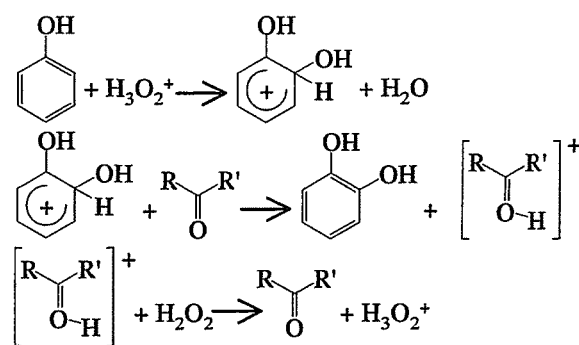


Figure 8 二価フェノール合成反応機構

Figure 8 に示すように、ケトンは二価フェノール中間体からプロトンを引き抜く塩基として作用し、最終的にプロトンを解離する必要があることが示唆された。実際に様々なケトンについて、塩基性の度合いを示す Fukui(-)関数を用い、カルボニル O 原子の Fukui(-)関数の理論計算値と反応試験で得られた二価フェノール合成収率を比較した。その結果、Figure 9 のように中程度の塩基性を有するケトンが反応に有効な助触媒になることが確認された。この結果は、Figure 8 に示した反応機構を支持するとともに、二価フェノール合成に有効なケトンの選定指針を与えるものである。以上本章においてはこれまで解明されていなかった二価フェノール合成反応におけるケトンの役割を解明し、二価フェノール合成に有効なケトンの選定指針を確立することに成功した。

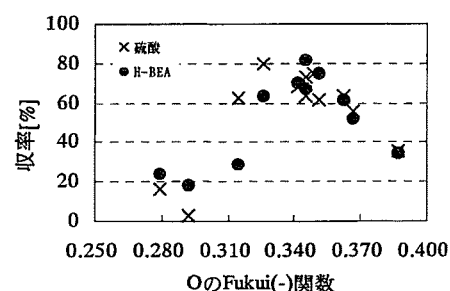


Figure 9 二価フェノール合成収率とO原子のFukui(-)関数との関係

## 第七章 総括

本章では第一章から第六章までの研究成果を要約して本研究の総括を行った。本研究を通じてキャラクター化結果のみでは不明であった結晶性多孔質酸化物触媒の活性点について計算化学的にその構造を解明し、触媒設計指針を提案することができた。

# 論文審査結果の要旨

ゼオライト、メタロシリケート等の結晶性多孔質酸化物触媒は工業的にも極めて重要な固体触媒である。実用上使用されている結晶性多孔質酸化物触媒においては、活性点の存在する位置により触媒性能が異なる場合や、構造は不明であるが副反応を引き起こす活性点が存在する場合もある。このような複雑な活性点構造を解明することはより高性能な触媒の設計に重要な指針を与えるものであるが、このような局所構造の解明に計算化学的手法は重要な役割を果たす。本論文は上記のような構造および位置の不明な活性点について、計算化学および実験的キャラクタリゼーションを用いて解明し、触媒の設計指針を提案したものであり、全編七章よりなる。

第一章は緒言であり、本研究の背景や目的を記述している。

第二章では、研究手法である密度汎関数法の原理や特徴を述べ、さらに固体酸の酸強度、酸量、酸の性質等を同定するキャラクタリゼーション手法についてもその原理を中心に述べている。

第三章では合成法により反応活性が異なっている MWW 骨格を有するチタノシリケートに対し、三次元周期境界密度汎関数法計算を用いて、合成法の違いにより Ti-MWW 中の Ti 存在サイトが異なることを示唆し、さらには合成法の違いによる反応性の差を説明することに成功している。実験的に予測が困難であった活性点位置を解明したことは非常に重要な成果である。

第四章では二価フェノール合成反応に高選択性を示す酸触媒である  $\beta$  ゼオライトの Brønsted 酸点が主題である。 $\beta$  ゼオライトには構造の確定していない Brønsted 酸点が存在するがこの酸点の構造と酸性質について三次元周期境界密度汎関数法計算を用いて検討し、骨格の O 原子と水素結合をしている Brønsted 酸点構造を提案し、その酸性質を評価している。前章同様実験的に明確にされなかった Brønsted 酸点構造および酸性質に関する情報を得ることに成功したことは重要な成果である。

第五章では、理論計算とともに、キャラクタリゼーション、反応試験等の実験も行うことにより、 $\beta$  ゼオライトにおける、Lewis 酸点の解明と触媒設計を試みている。Lewis 酸点構造は他のゼオライトにおいても局所構造が解明された例はなく、非常に困難な検討であるが、従来の報告、三次元周期境界条件密度汎関数法とキャラクタリゼーション結果を組み合わせることで、多くの結果と矛盾しない Lewis 酸点構造を見出すことに成功している。さらにこの結果を用い、二価フェノール合成用  $\beta$  ゼオライトの設計指針を確立している。この成果は二価フェノール合成反応用触媒の開発への寄与という観点だけではなく、他の工業用ゼオライトの Lewis 酸点解明にも大きく寄与する成果であるといえる。

第六章では二価フェノール合成反応に重要な共存ケトンについて、その役割を密度汎関数法と二価フェノール合成反応試験を用いて検討している。反応系中に共存することで助触媒として作用しているものの、その硬化が解明されていなかった二価フェノール合成反応におけるケトンの役割を解明し、これをもとに二価フェノール合成に有効なケトン種の理論化学的な選定指針の確立に成功している。本章において、非経験的な触媒開発指針を示したという成果は工学的に重要である。

第七章では、第一章から第六章までの研究成果を要約して本研究の総括を行っている。

以上要するに本論文は結晶性多孔質酸化物触媒に三次元周期境界密度汎関数法を適用し、不明であった活性点の位置や構造に関する学術的に重要な知見を見出すとともに、触媒設計指針の提案に成功したものであり、触媒化学工学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。